

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-101315

⑬ Int.Cl.
C 08 F 210/02
4/64識別記号 MFG
101

⑭ 公開 平成1年(1989)4月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 エチレン共重合体の製造法

⑯ 特願 昭62-259190
⑰ 出願 昭62(1987)10月14日⑱ 発明者 高橋 騰 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑲ 出願人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑳ 代理人 弁理士 長谷 正久 外1名

明細書

1. 発明の名称

エチレン共重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記成分(A)および成分(B)を組合せた触媒の存在下、エチレンと炭素数3～10のα-オレフィンを共重合させて密度が0.86～0.93 g/cm³のエチレン共重合体を気相法の態様で製造する方法において、成分(B)のアルモキサンが3 wt%以下であることを特徴とするエチレン共重合体の製造法。

(A)：アルモキサンで処理した多孔性無機酸化物担体に、共役5員環と結合したジルコニウム化合物を担持させた固体成分、
(B)：アルモキサン。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は、エチレン共重合体の製造法に関する

ものである。更に詳しくは、本発明は、特定の担持触媒の存在下、エチレンと炭素数3～10のα-オレフィンを気相法の態様で重合させて密度が0.86～0.93 g/cm³のエチレン共重合体の製造法に関するものである。

先行技術

最近、ビス(シクロヘンタジエニル)ジルコニウムジクロリドとメチルアルモキサンとからなる触媒が、エチレンとヘキセンの共重合において非常に高い重合活性が得られると同時に、水素、コモノマーに対する感受性が高く、又Q値(Mw/Mnの比)で3以下のランダム性に優れた共重合体が得られる等の優れた特徴を有していることが判り、注目をあびている。〔Studies in Surface Science & Catalysis "Catalytic Polymerization of Olefins" p 293-304, Kodansha/Elsevier (1986), W. Kaminsky 「Preparation of Special Polyolefins from Soluble Zirconium Compounds with Aluminoxane as Cocatalyst」〕

この触媒系は重合用溶媒に溶解する均一系触媒

であり、ポリマー粒子の原型となるべき触媒粒子が存在しない為、実質的にポリマー粒子の形成下に重合を行う気相重合に用いた場合、きれいな粒子形成反応が進行せず、ポリマーの凝聚による塊状ポリマーの生成や、ポリマーの反応器壁への付着がおこり、長期正常運転は不可能である等の問題がある。

この問題を解決する為に触媒成分を SiO_2 等の無機酸化物担体に担持する方法が提案されている（特開昭60-108610号、同61-296008号各公報参照）。

しかしながら、この方法では固体触媒成分当りの活性が低く、さらに本発明者らの知見によれば、活性が発現する迄に誘導期が存在するという気相法にとつては致命的な欠点があり、さらに改良が望まれるところである。気相流動床のように、下方から上方へ流れる反応ガスによつてポリマー粒子を流动させて重合を行わせる気相流動重合法では、重合槽に導入された固体触媒成分が重合する迄に長い誘導期を有し、反応器に導入されても速

本発明の方法によれば、気相重合において最も避けるべき重合開始時の誘導期の発生が無くなり、かつ固体触媒成分当りの活性も高い。更に、使用される固体触媒成分から重合活性成分である共役5員環と結合したジルコニウム化合物が重合系で担体から外れることが無い為と思われる理由で、重合系でポリマーの凝聚による塊状ポリマーの形成が生ずることもなく、安定した重合（粒子形成）が進行する。

本発明の上記効果のうち重合開始時の誘導期の発生抑制には、用いるアルモキサンが3%以下以下の芳香族炭化水素溶液であることが重要で、この濃度以上のアルモキサンを使用すると重合開始時の誘導期が発生する。

発明の具体的説明

本発明の方法に用いられる触媒は、下記成分(A)及び成分(B)を組合せたものである。

成分(A)

成分(A)は、アルモキサンで処理した多孔性無機酸化物担体に、共役5員環と結合したジルコニ

やかに活性を発現する事がない場合、流動ガスにより固体触媒成分が循環系へ同伴され、循環系で重合が進行してたちまちのうちに循環系閉塞をおこし、長期安定運転は全く不可能である。このように気相重合法において誘導期の存在は工業化適用上致命的欠陥となる。

発明の要旨

本発明は、下記成分(A)および成分(B)を組合せた触媒の存在下、エチレンと炭素数3～10の α -オレフィンを共重合させて密度が0.86～0.93g/cm³のエチレン共重合体を気相法の態様で製造する方法において、成分(B)のアルモキサンが3%以下の芳香族炭化水素溶液であることを特徴とするエチレン共重合体の製造法を提供するものである。

- (A)：アルモキサンで処理した多孔性無機酸化物担体に、共役5員環と結合したジルコニウム化合物を担持させた固体成分、
- (B)：アルモキサン。

発明の効果

ウム化合物を担持させた固体成分である。

成分(A)に使用される多孔性無機酸化物担体は、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウムなど公知の無機金属酸化物であり、表面積50～500m²/g (BET法)、細孔容積0.2～2.5cm³/g、平均粒径1.0～8.0μの粒子が好ましい。これらは通常表面水を吸着しているので、脱水乾燥（窒素又は空気雰囲気中では150～900°C程度で行うことができる）して、表面水を除去して使用する。

上記無機金属酸化物の中でもシリカ、アルミナが特に好ましい。

上記多孔性無機酸化物担体の処理に用いられるアルモキサンは、後述する触媒成分(B)のアルモキサンから選んで使用される。

アルモキサンと該酸化物担体との接触は、通常ベンゼン、トルエン等の有機溶媒中に両成分を順次又は同時に添加して行われ、20～100°Cの温度で30分～20時間接触させる。アルモキサンの濃度に特別の制限はなく、アルモキサン/酸

化物担体重量比を0.07～1.2で処理する。処理された担体は、上記にアルモキサンが検出されなくなる迄前記有機溶媒で洗浄する。これにより、酸化物担体中のAl原子をして2～10重量%の範囲にすることができる、この様に調製されたものが好ましい。

かくして得られる担体に担持される、成分(A)の主たる活性成分である共役5員環と π 結合したジルコニウム化合物は、公知のものが使用でき、例えばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムクロリドヒドリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ベンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヨーブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビスインデニルジルコ

ニウムジクロリド、エチレンビスインデニルジルコニウムジクロリド、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド等のジルコノセン化合物が例示できる。

これらの中でもビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ベンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヨーブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド等が好ましく使用できる。

上記アルモキサン処理された酸化物担体への共役5員環と π 結合したジルコニウム化合物の担持は、通常ベンゼン、トルエン等の有機溶媒中に両成分を順次又は同時に添加して行なわれ、20～100℃の温度で30分～10時間接触させる。該ジルコニウム化合物は比較的溶媒にとけにくいで、あらかじめ溶解した後、該酸化物担体と接触させるのがよい。該ジルコニウム化合物濃度には特に制限はなく、ジルコニウム原子/該酸化物

担体重量比0.002～0.04で接触する。この接触したものを、前記溶媒で十分洗浄した後、酸化物担体中の遷移金属原子として0.1～0.9重量%に、好ましくは0.1～0.5重量%にすることができる。このようにして合成された酸化物担体担持触媒成分は乾燥され窒素下に保存される。

成分(B)のアルモキサンは、トリアルキルアルミニウムと水との反応で得られる公知のものが使用できる。

このアルモキサンの製造法としては、例えばベンゼン、トルエン等の有機溶媒に、トリアルキルアルミニウムを加え、しかるのちに硫酸銅5水塩などの結晶水を有する塩を入れ、-40～60℃位の温度条件下で反応させれば目的とするアルモキサンが得られる。通常使用される水の量は、トリアルキルアルミニウムに対してモル比で0.5～1.5である。得られたアルモキサンは、線状又は環状の重合アルミニウム化合物である。

アルモキサン製造に用いられるトリアルキルアルミニウムとしては、トリメチルアルミニウム、

トリエチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等があるが、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

このアルモキサンを、濃度が3w/v%以下、普通は3～0.1w/v%、好ましくは3～1w/v%のベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶液、好ましくはトルエンの溶液が使用される。この芳香族炭化水素溶液は、他の不活性なベンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素を含んでいてもよい。これはアルモキサンの合成の段階で3w/v%以下になるよう調製してもよく、アルモキサンの合成後に希釈してもかまわない。3w/v%を越えるアルモキサンの芳香族炭化水素溶液を使用した場合、重合は速やかに開始されず、長い誘導期を有する為、アルモキサンの濃度は極めて重要である。

成分(B)と成分(A)の使用割合は、Al/Zr原子比で15.0～10000、好ましくは450～500である。

エチレンと炭素数3～10の α -オレフィンの重合は、実質的に重合溶媒を使用しない気相法の

類似で実施され、生成する共重合体が反応系のガスで流動状態を維持しながら重合が進行する流動床気相法、攪拌翼で流動を維持しながら重合が進行する攪拌式気相法のいずれでも実施できる。又、連続重合、回分重合のいずれも可能である。重合圧力及びエチレン分圧は常圧～50kPa/㎤であり、重合温度は20～95℃、好ましくは50～85℃である。重合温度は生成するエチレン共重合体の密度と分子量によつて変更され、低密度である程ポリマーの吸着防止の為に低い温度が採用され、又高分子である程、連鎖移動を低くする為に低い重合温度が採用される。

本発明の方法において、得られるエチレン共重合体の分子量、密度は、共役5員環に付加する炭化水素基を変更することにより変更することができる。

本発明の方法において、重合時間は30分～10時間好ましくは2～5時間である。

本発明に使用される炭素数3～10のα-オレフインとしてはプロピレン、ブテン、ヘキセン、

等/㎤(2.7w/v%)であつた。

(シリカとメチルアルモキサンの反応)

窒素気流中、600℃で4時間乾燥したデビソン社製「952」シリカ10gを上記アルモキサン-トルエン溶液120㎖(アルモキサン3.3g)に添加し、60℃で1時間反応させた後、トルエンで十分に洗浄し、未反応アルモキサンを除去する。

(上記メチルアルモキサン処理シリカとビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドの反応)

上記メチルアルモキサン処理シリカ-トルエンスラリーに0.25gのビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを加え、25℃で2時間反応させた後、トルエンで洗浄し、40℃で減圧乾燥する。得られた固体触媒を窒素下で保存する。固体触媒1g中に5.7mgのAl、2.4mgのZrを含む。

(エチレンとブテンの共重合)

種ポリマーとしてメルトインデックス1.29/

4-メチルベンテン-1、オクテン、デセン及びこれらの混合物である。密度0.86～0.939/㎤のエチレン共重合体を生成する為に、これらのα-オレフインは一般に約1～25モル%の割合でエチレン共重合体中に含まれる。

重合に際してのこれらエチレン共重合体の分子量調節は公知の手段、例えば水素、重合温度等により行うことができ、水素を増加する又は重合温度を上げる等により容易に分子量を低下することができる。

実験例

実験例-1

(アルモキサンの調製)

トリメチルアルミニウム4.82gを含むトルエン溶液56.5㎖に、攪拌下硫酸銅5水塩5.0gを0℃で、5gづつ5分間隔で投入する。終了後つくりと25℃に昇温し、25℃で2時間、さらに35℃に昇温して2日間反応させる。残存する硫酸銅の固体を分離し、アルモキサンのトルエン溶液を得る。メチルアルモキサンの濃度は27.3

10分、密度0.9209/㎤のカサ密度0.409/㎤のリニヤローデンシティポリエチレン粒子30gを入れた内容積1.5Lのオートクレーブに、60℃で前記アルモキサン溶液7.1g(アルモキサン19.3g)を加え10分間分散させる。前記固体触媒0.19gを加えさらに5分間分散させた。液化ブテン6ccを圧入し、ブテン2.5モル%含有するエチレンで9g/㎤-Gまで昇圧した。重合はただちに開始し、前記ブテン含有エチレンで吸収を補いながら2時間重合した。その結果、84.9%のポリマーを得た。この重合の固体触媒当りの収率は44.0、ジルコニウム原子当りの収率は17.9万である。ポリマー全体のメルトインデックス1.19/10分、密度0.9229/㎤、ポリマーカサ密度0.419/㎤であつた。加成性が成立するとした計算によれば(メルトインデックスは対数表現加成性を使用)、生成したポリマーのメルトインデックスは1.19/10分、密度0.9239/㎤と予想できる。

比較例-1

実施例-1で使用した固体触媒成分(A)を0.7.7.9使用し、外部からアルモキサンを追加しないで固体触媒成分(A)のみを使用したこと以外は実施例-1と同様にエチレンとブテンの共重合を行つた。その結果、17タのポリマーを得た。固体触媒当たりの収率はわずかに1.2で、ジルコニウム原子当たりの収率は5000と低かつた。

比較例-2

前記アルモキサンのトルエン溶液を濃縮し、アルモキサン74.4mg/ml(7.4w/v%)の溶液を調製した。この高濃度アルモキサン溶液2.6ml(アルモキサン19.3mg)と、実施例-1で使用した固体触媒を0.18g使用する以外は実施例-1と全く同様にエチレンとブテンの共重合を行つた。その結果、74g(固体触媒当たりの収率は410)のポリマーを得たが、全圧9kg/cm²に昇圧後も重合はただちに開始せず、エチレンの吸収が始まるまでに10分間を要した。

4 図面の簡単な説明

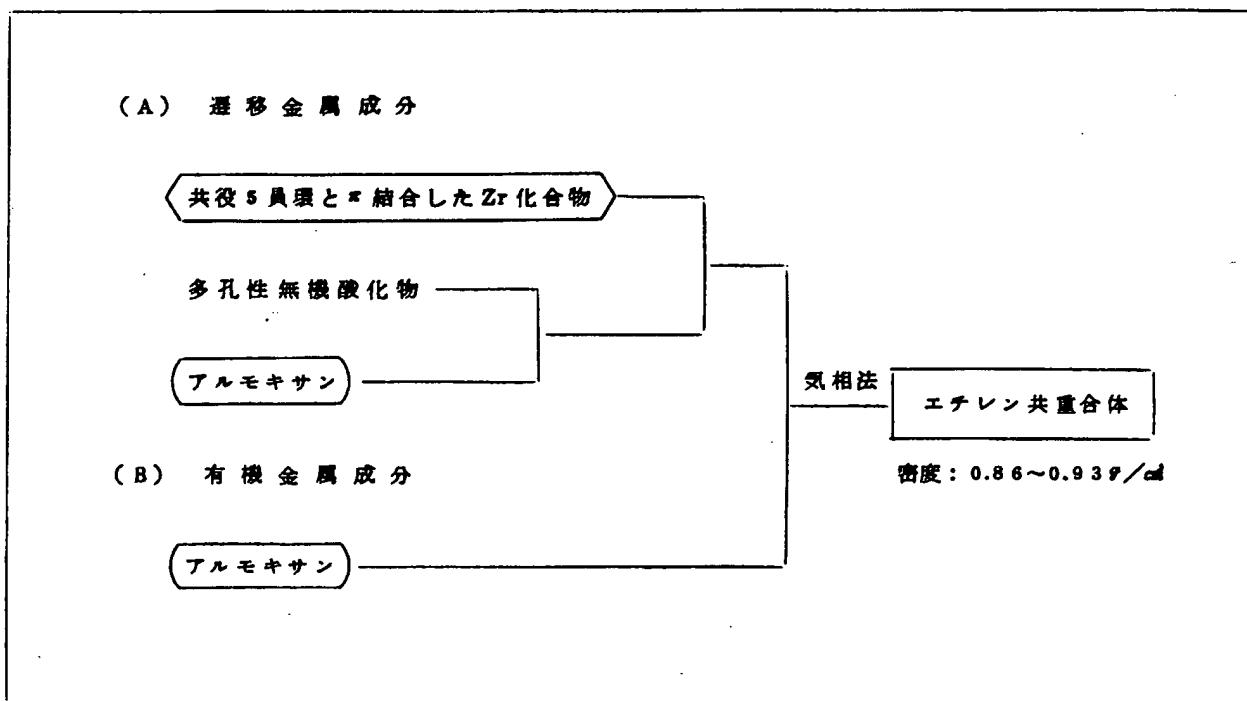
第1図は、チークラー触媒に関する本発明の技

術内容の理解を助けるためのものである。

特許出願人 三菱油化株式会社

代理人 弁理士 長谷正久

代理人 弁理士 山本隆也



第1図